

## Hiperpolarizabilidades de cadeias de poliacetileno fluoretadas

Leonardo Martins de ABREU<sup>1</sup>; Tertius Lima da FONSECA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970, Goiânia, GO, Brazil.

leo.fisica@hotmail.com, tertius@if.ufg.br

Palavras chave: poliacetileno fluoretado, propriedades elétricas, hiperpolarizabilidades

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES.

### Introdução

Desde a descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores de eletricidade [1] um grande número trabalhos científicos têm se dedicado à síntese e à caracterização das propriedades físico-químicas de materiais com propriedades ópticas não lineares (NLO) visando futuras aplicações em tecnologias fotônicas [2-5]. Neste trabalho, utilizando os métodos *ab initio* de Hartree-Fock (HF) e de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) com o conjunto de funções Base 6-31G(d), investigamos o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) e da segunda hiperpolarizabilidade ( $\gamma$ ) para cadeias de poliacetileno fluoretadas (PFHA). Tais propriedades foram calculadas usando geometrias convergidas nos níveis HF/6-31G(d) e MP2/6-31G(d), construídas a partir dos parâmetros geométricos convergidos da geometria de equilíbrio [4] do oligômero com 40 átomos de carbono. Os resultados obtidos mostram que a primeira hiperpolarizabilidade deste sistema cresce inicialmente e apresenta um regime de saturação com o crescimento da cadeia poliênica. Diferentemente, a segunda hiperpolarizabilidade apresenta um comportamento crescente com o incremento de subunidades. É importante destacar que os efeitos de correlação eletrônica têm um impacto importante sobre a geometria de equilíbrio e sobre as propriedades elétricas das cadeias de PFHA.

### Material e Métodos

Para o estudo das propriedades elétricas das cadeias de poliacetileno fluoretadas, primeiramente, as geometrias de equilíbrio foram obtidas por meio da otimização completa das cadeias de PFHA representadas pela série  $C_{2n}F_nH_{n+2}$  (sendo  $n$  par). A estrutura eletrônica das cadeias de PFHA foi determinada com

diferentes conjuntos de funções base usando o método de Hartree-Fock. Embora o conjunto de funções base 6-31G possa dar resultados semi-quantitativos para as propriedades elétricas investigadas, foram utilizados também conjuntos de funções base incluindo funções de polarização (6-31G(d)) e incluindo funções difusas e de polarização (6-31+G(d)).

Para sistemas poliméricos, caso das cadeias de PFHA, um aspecto importante a ser considerado é o aumento do custo computacional para cálculos de otimização de geometria em moléculas com elevado número de átomos. Para contornar este problema, neste trabalho cadeias com geometria convergida em nível Hartree-Fock (GC-HF) foram construídas a partir do oligômero com quarenta átomos de carbono ( $n = 20$ ). A validade da utilização das geometrias convergidas foi verificada por meio da comparação entre os resultados das componentes longitudinais da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta_{yyy}$  obtidos no nível HF para as cadeias com geometria convergida (GC) e com geometria otimizada (GO). Da mesma forma que as GC-HF, as cadeias com geometria convergida em nível MP2 (GC-MP2) foram construídas a partir dos parâmetros geométricos convergidos do oligômero com 40 átomos de carbono, otimizado com o modelo MP2/6-31G(d).

Para  $\beta_{yyy}$  o impacto direto do efeito de correlação eletrônica foi determinado através de cálculos no nível MP2 para a GC-HF. O impacto indireto dos efeitos de correlação eletrônica foi determinado através de cálculos HF para cadeias de PFHA com geometria convergida em nível MP2 (GC-MP2). É importante destacar que a soma do efeito direto e do efeito indireto como apresentados acima não fornece o efeito de correlação eletrônica total (inclusão dos efeitos direto e indireto). Assim a inclusão dos efeitos direto e indireto de correlação eletrônica foi obtida por meio de cálculos no nível MP2 de  $\beta$  das cadeias de PFHA com GC-MP2. Todos os cálculos de  $\beta$  foram realizados utilizando o programa GAUSSIAN09 [6].

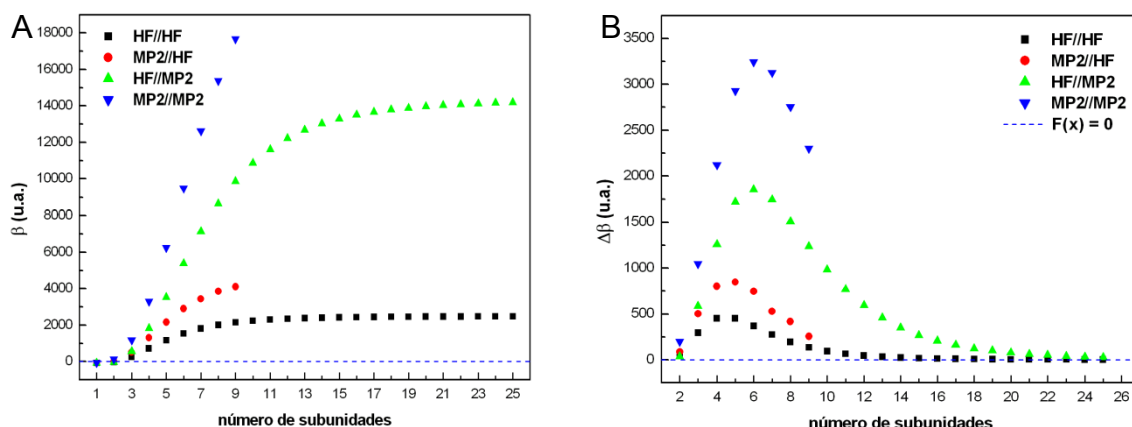
Neste trabalho a componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade ( $\gamma_{yyyy}$ ) foi determinada utilizando o procedimento de campo finito conforme implementado no programa Finito.f. No procedimento de campo finito a energia do sistema é escrita em termos de uma expansão na intensidade do campo elétrico externo aplicado, onde os coeficientes da expansão representam as componentes das propriedades elétricas deste sistema:

$$E = E_0 - \sum \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum \alpha_{ij} F_{ij} - \frac{1}{3!} \sum \beta_{ijk} F_{ijk} - \frac{1}{4!} \sum \gamma_{ijkl} F_{ijkl} - \dots \quad (1)$$

É importante ressaltar aqui que este trabalho limita-se ao estudo das propriedades elétricas de cadeias de PFHA em fase gasosa. Desta forma espera-se uma ligeira diferença dos resultados obtidos em comparações com possíveis resultados experimentais que, em geral, são determinados em fase condensada.

## Resultados e Discussão

A Figura 1A mostra o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade para as cadeias de PFHA. A primeira hiperpolarizabilidade cresce rapidamente para cadeias menores e segue um padrão de convergência para cadeias maiores. O padrão de convergência desta propriedade é evidenciado no comportamento da primeira hiperpolarizabilidade por subunidade  $[\Delta\beta = |\beta(N) - \beta(N-1)|]$ , onde N representa o número de subunidades do sistema] em função do crescimento da cadeia, como apresentado na Figura 1B.



**Figura 1. Evolução da primeira hiperpolarizabilidade (A) e da primeira hiperpolarizabilidade por subunidade (B) para cadeias de PFHA com geometria convergida em função do número de subunidades para o conjunto de funções base 6-31G(d).**

Os resultados obtidos tanto para o modelo MP2/6-31G(d) quanto para o modelo HF/6-31G(d) mostram que as cadeias de PFHA apresentam, inicialmente, sinal negativo para a primeira hiperpolarizabilidade. A mudança de sinal resalta a presença de duas contribuições distintas: uma por parte das extremidades e outra por parte da região central. Quando as cadeias são pequenas prevalecem os efeitos da região central (sinal negativo) enquanto que nas cadeias maiores prevalecem os efeitos das extremidades da molécula (sinal positivo) [5]. Em nossa convenção o sinal positivo significa que a primeira hiperpolarizabilidade possui o mesmo sentido que o momento de dipolo.

Os resultados apresentados mostram que a inclusão do efeito direto de correlação eletrônica aumenta substancialmente os valores obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade das cadeias de PFHA. Um aumento ainda maior é observado para os resultados obtidos com a inclusão do efeito indireto. O rápido padrão de convergência da razão entre os resultados MP2//MP2 e HF//MP2 (notação usual que representa: modelo de cálculo das propriedades elétricas//método de otimização de geometria) de  $\beta_{yyy}$ , MP2//MP2/HF//MP2, nos permitiu estimar o valor assintótico para esta propriedade incluindo os efeitos direto e indireto de correlação eletrônica. Para a razão convergida obtida ( $R_{\beta}^{\text{MP2//MP2/HF//MP2}} = 1,71$ ) o valor assintótico previsto pelo modelo MP2//MP2 é da ordem de 42000 u.a.. Este resultado é aproximadamente 17 vezes o valor obtido no modelo HF//HF e mostra a importância da inclusão dos efeitos de correlação eletrônica para uma descrição realista da primeira hiperpolarizabilidade das cadeias de PFHA.

A Figura 2 apresenta os resultados para  $\gamma_{yyyy}$  das cadeias de PFHA obtidos nos modelos HF//MP2 e MP2//MP2 para diferentes valores máximos de campo elétrico.

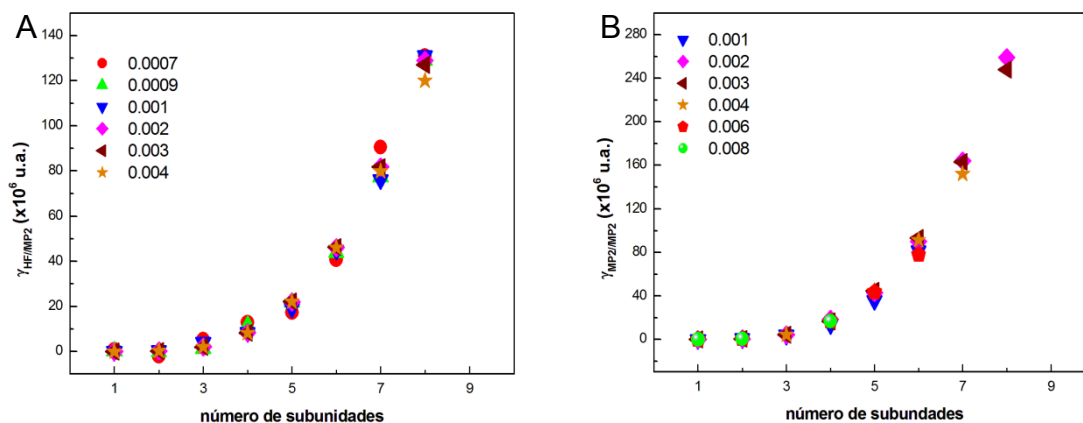


Figura 2. Evolução da segunda hiperpolarizabilidade HF//MP2 (A) e da segunda hiperpolarizabilidade MP2//MP2 (B) para cadeias de PFHA com geometria convergida em função do número de subunidades para o conjunto de funções base 6-31G(d).

Os resultados apresentados sugerem que  $\gamma_{yyyy}$  cresce com o aumento do número de subunidades no sistema. Note que estes resultados mostram a estabilidade numérica dos valores  $\gamma_{yyyy}$  obtidos no modelo HF//MP2 (MP2//MP2) para os valores de campo entre 0,0007 u.a. e 0,004 u.a. (0,001 u.a. e 0,008 u.a.). A estabilidade numérica dos resultados para  $\gamma_{yyyy}$  também foi verificada na

comparação entre os resultados de  $\beta_{yyy}$  obtidos com os programas GAUSSIAN09 e Finito.f.

## Conclusões

Neste trabalho estudamos as hiperpolarizabilidades de cadeias de poliacetileno fluoretadas com geometria convergida. Os resultados obtidos nos níveis HF e MP2 mostram que a utilização de parâmetros geométricos convergidos é uma ferramenta útil para o estudo da primeira e da segunda hiperpolarizabilidades deste sistema e que o conjunto de funções base 6-31G(d) é capaz de fornecer uma descrição realista destas propriedades. Avaliamos ainda o impacto dos efeitos de correlação eletrônica sobre a geometria de equilíbrio e sobre as propriedades elétricas das cadeias de PFHA. Tais efeitos mostraram-se responsáveis por importantes mudanças na geometria de equilíbrio e nas propriedades elétricas deste sistema. Para a segunda hiperpolarizabilidade conseguimos definir nos níveis HF e MP2 os valores de campo elétrico adequada para o tratamento deste sistema com o procedimento de campo finito. A extensão dos cálculos para cadeias maiores nos permitirá obter ainda o valor assintótico para a segunda hiperpolarizabilidade por subunidade deste sistema.

Os grandes valores assintóticos obtidos para  $\beta_{yyy}$  e para  $\gamma_{yyyy}$  sugerem que cadeias de PFHA possuem grande potencial para aplicações em tecnologias fotônicas e que uma maior atenção teórica e experimental deve ser dada a sistemas poliméricos com substituições laterais.

## Referências Bibliográficas

- [1] Hideki Shirakawa, *Syntetic Metals*. 125, 3, 2002.
- [2] P. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Non-linear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [3] B. Champagne, B.; Kirtman, *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Nonlinear Optical Materials*, vol. 9, Academic Press, San Diego, 2001, p. 63 (Chapter 2).
- [4] E. M. Torres, *et al.*, *Chemical Physics Letters*, v. 403, p. 268, 2005.
- [5] D. Jacquemin, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 120, 9401, 2004.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, *et al.*, *Gaussian 09, Revision A.1*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.